

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07138196
PUBLICATION DATE : 30-05-95

APPLICATION DATE : 19-11-93
APPLICATION NUMBER : 05290580

APPLICANT : TAKEDA CHEM IND LTD;

INVENTOR : IIDA KOICHI;

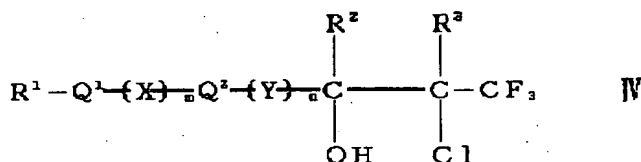
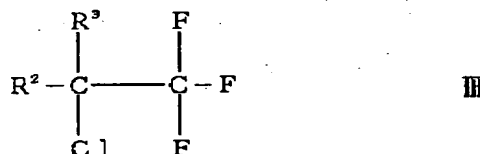
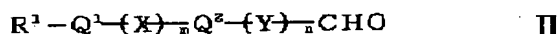
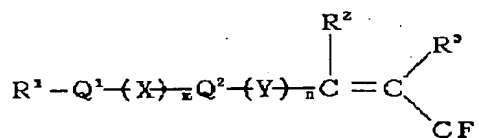
INT.CL. : C07C 22/08 C07C 17/35 C07C 41/30
C07C 43/192 C07C 43/225 C07C 67/08
C07C 69/63 C07C 69/92 C07C255/31
C07C255/32

TITLE : TRIFLUOROMETHYL-SUBSTITUTED
VINYL COMPOUND, ITS
PRODUCTION, LIQUID CRYSTAL
COMPOSITION CONTAINING THE
SAME COMPOUND AND LIQUID
CRYSTAL LIGHT-MODULATING
APPARATUS USING THE SAME
COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a new trifluoromethyl-substituted vinyl compound useful as a liquid crystal composition for liquid crystal flat displays, etc., exhibiting a smectic A phase and excellent in physicochemical stability, low viscosity and refractive index anisotropy.

CONSTITUTION: A compound of formula I [R^1 is (substituted) 1-14C alkyl; R^2 is H or halogen; R^3 is H or an electron-attracting group; X and Y are each a (substituted) aromatic ring, a (substituted) nonaromatic hydrocarbon homocycle, a (substituted) nonaromatic heterocycle, etc.; Q^1 is single bond, an ether bond or an ester bond; Q^2 is a single bond, an ester bond, $C\equiv C$, $CH=CH$, CH_2CH_2 or CH_2O ; m and n are each 1 or 2], e.g. chloro-1-trifluoromethyl-2-(4'-heptyl-4-biphenyl)-ethylene. This compound of formula I is obtained by reacting a compound of formula II with a compound of formula III and then subjecting the resultant compound of formula IV to dehydration reaction.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138196

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C	22/08			
	17/35			
	41/30			
	43/192	7419-4H		
	43/225	C 7419-4H		
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平5-290580	(71) 出願人	000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)11月19日	(72) 発明者	川田 満 茨城県つくば市春日1丁目7番地の9 武 田春日ハイツ404号
		(72) 発明者	清水 義彰 茨城県つくば市春日1丁目7番地の9 武 田春日ハイツ604号
		(72) 発明者	飯田 浩一 茨城県つくば市春日1丁目7番地の9 武 田春日ハイツ1103号
		(74) 代理人	弁理士 小松 秀岳 (外3名)

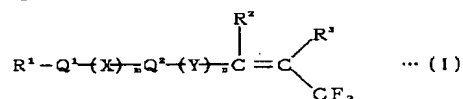
(54) 【発明の名称】 トリフルオロメチル置換ビニル系化合物、それらの製造方法、該化合物を含む液晶組成物および該組成物を用いた液晶光変調装置

(57) 【要約】

【目的】 液晶相を示し、かつ低粘性の新規な液晶化合物及びそれを少なくとも一種含む液晶組成物を提供する。

【構成】 下記一般式 (I)

【化1】



〔式中、R¹は置換されていてもよい炭素数1～14のアルキル基を示し、R²は水素原子またはハロゲン原子を示し、R³は水素原子または電子吸引基基から選ばれた一種を示し、X、Yはそれぞれ同一もしくは異なる置換されていてもよい芳香族または非芳香族の炭素同素環または複素環を示し、m、nはそれぞれ1または2を示し、Q¹は単結合、エーテル結合またはエステル結合を示し、Q²は単結合、エステル結合、

【化2】

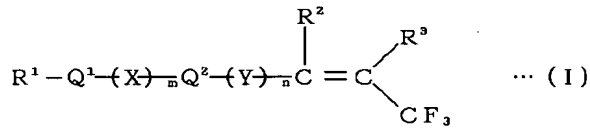
-CH=CH-, -CH₂CH₂-, またはメチレンオキシ結合を示す。〕で表わされるトリフルオロメチル置換ビニル系化合物及びそれを示す液晶組成物。

1

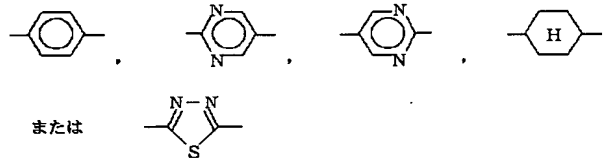
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)

【化1】



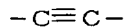
〔式中、 R^1 は置換されていてもよい炭素数1～14のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子またはハロゲン原子を示し、 R^3 は水素原子または電子吸引基基から選ばれた一種を示し、X、Yはそれぞれ同一もしくは異なる置換されていてもよい芳香族または非芳香族の炭素同素環または複素環を示し、m、nはそれぞれ1または2を示し、 Q^1 は単結合、エーテル結合またはエステル結合を *



である請求項4記載の化合物。

【請求項6】 R^1 が直鎖状で炭素数が3～6のアルキル基であり、 R^2 が水素原子であり、 R^3 がハロゲン原子であり、mが1または2であり、nが1であり、 Q^1 が単結合、エーテル結合またはエステル結合であり、 Q^2 が単結合または

【化4】

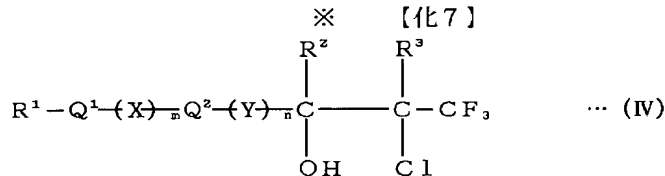


である請求項1記載の化合物。

【請求項7】 X、Yの少なくとも一方がハロゲン原子で置換されたベンゼン環である請求項1記載の化合物。

【請求項8】 下記一般式(II)

【化5】



で表わされる化合物を生成し、該化合物を脱水反応させることにより、請求項1記載の化合物の製造方法。

【請求項9】 請求項1に記載の化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする液晶組成物。

【請求項10】 請求項9に記載の液晶組成物を少なくとも一対の基板の間に配置されたことよりなる液晶光変調装置。

【発明の詳細な説明】

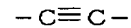
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液晶相を示し、かつ低粘

2

* 示し、 Q^2 は単結合、エステル結合、

【化2】



$-CH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、またはメチレンオキシ結合を示す。)で表わされるトリフルオロメチル置換ビニル系化合物。

【請求項2】 R^1 が直鎖状で炭素数3～6のアルキル基である請求項1記載の化合物。

【請求項3】 R^3 が水素原子、ハロゲン原子、CF₃基、シアノ基の一種である請求項1記載の化合物。

【請求項4】 X、Y、Zがそれぞれ芳香族または非芳香族の5または6員環である請求項1記載の化合物。

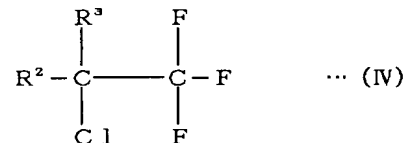
【請求項5】 X、Yがそれぞれ

【化3】

* $R^1-Q^1-(X)-Q^2-(Y)-CHO \quad \dots (II)$

〔式中、 R^1 、X、Y、Z、m、n、 Q^1 及び Q^2 は請求項1記載と同意義を有する。〕で表わされる骨格成分またはその誘導体と、下記一般式(III)

【化6】



〔式中、 R^2 、 R^3 は前記と同意義を有する。〕で表わされる化合物を反応させ、下記一般式(IV)

【化7】

液晶組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液晶化合物は液晶相では誘電率異方性や光学的異方性を示す。液晶相にはネマチック液晶相、スメクチック液晶相、コレステリック液晶相等があり、このうちネマチック液晶相を利用した応用製品が最も広く実用化されている。すなわち、これらの特性を利用した応用製品は調光ガラスをはじめとして、サインディスプレイならびに電卓、時計、ワープロ等のフラットパネルディスプレイなどへと展開され、最近のエレクトロニク

液晶化合物を駆動させる方法の違いにより、動的散乱型(DS型)、ねじれネマチック型(TN型)、超ねじれネマチック型(STN型)、ゲストホスト型(GH型)等に分類される。これらに利用される液晶材料は当然物理化学的安定性、とくに熱、光、水分、空気等に対する安定性が要求される。また、液晶材料は室温を含むできるだけ幅広い温度範囲で所望の液晶相を示し、目的に応じた動作電圧、応答性等の物性が実用レベルで満足されなければならない。すなわち、一般的には液晶表示素子を駆動させるのに必要なしきい電圧や飽和電圧がなるべく低いこと、また応答速度を早くするためにはできるだけ液晶材料の粘度が低い方がよい。

【0003】ネマチック液晶以外でデバイス技術上有用性が高い液晶としてスルクチックA(S_A)液晶とカイラルスメクチックC* (S_C*)液晶がある。スメクチックA液晶相はスメクチック液晶相のなかで最もよく現れる液晶相である。スメクチックA液晶相はホメオトロピック(垂直)配向状態をとったり、フォーカルコニック・ドメイン状態をとる。フォーカルコニック・ドメインとホメオトロピック・ドメインは光学的に異なることから、表示素子に利用することができる。すなわち、微小なフォーカルコニック・ドメインが分布している場合には、光を強く散乱して白濁状態になる。一方、ホメオトロピック・ドメインの場合には光はそのまま透過し、透明である。散乱ドメインを得る方法として次の二方法が考えられている。第一法が電圧印加法であり、第二法が急冷法である。すなわち、高い電気伝導度を持ったスメクチックA液晶相に100V程度の低周波電圧を印加するとフォーカルコニック・ドメインが得られる。この状態は電圧を切っても長時間維持される。後者の第二の方法はスメクチックA液晶を透明点以上に加熱して等方相から急冷することによって散乱ドメインを得る方法である。このような散乱ドメインはハード面を工夫することにより極めて局所的につくることが可能で、非常に高い分解能の画像(高品位画像)が得られる。ディスプレイ用としては正の大きいΔεならびに表示コントラストを上げるには大きいΔnの材料が要求される。また、強い光照射を受けるため耐光性のある材料が要求される。スメクチックA液晶化合物として、既に多数の化合物例が知られている。しかし、単品化合物でこれらの要求特性をクリアする材料は未だかつて見出されていないのが現状である。そこで物理的・化学的安定性に優れ、特定物性が優秀な何種類もの液晶化合物を混ぜ合わせて組成物を調整し、組成物として要求特性を充足させざるを得ない。物理的・化学的安定性に優れ、しかも室温を含む広い温度範囲でスメクチックS_A相を示し、大きなΔnまたは正の大きいΔεを有する単品スメクチックA液晶化合物を開発することは、これらスメクチック液晶組成物を構築するに当って極めて有用である。

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はこの様な実用的な液晶組成物を開発するにあたって、有用な新規液晶化合物を提供することである。

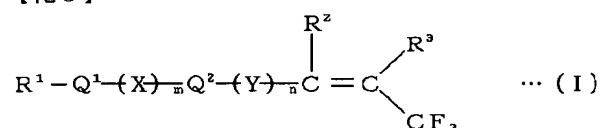
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、式(I)で表わされる新規化合物を合成することに成功し、そしてこの化合物(I)が予想外にも安定なネマチック相を示しさらに屈折率異方性(Δn)が大きいことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は下記一般式(I)

【0007】

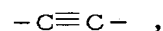
【化8】



【0008】〔式中、R¹は置換されていてもよい炭素数1～14のアルキル基を示し、R²は水素原子またはハロゲン原子を示し、R³は水素原子または電子吸引基基から選ばれた一種を示し、X、Yはそれぞれ同一もしくは異なる置換されていてもよい芳香族または非芳香族の炭素同素環または複素環を示し、m、nはそれぞれ1または2を示し、Q¹は単結合、エーテル結合、エステル結合またはチオエステル結合を示し、Q²は単結合、エステル結合、

【0009】

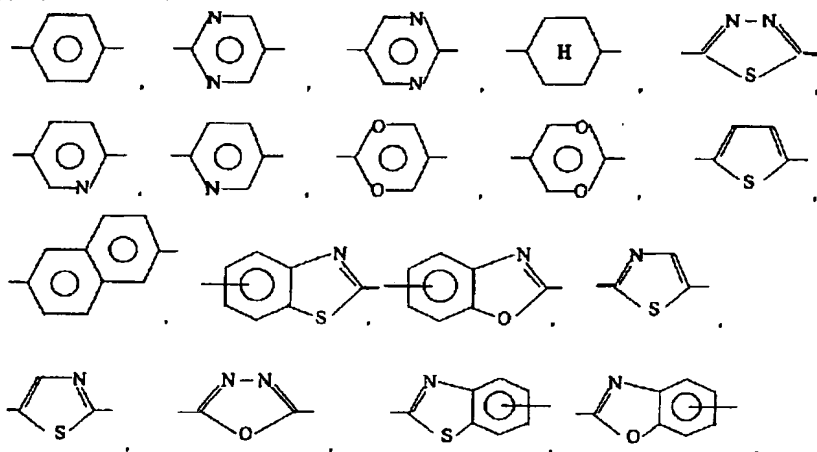
【化9】



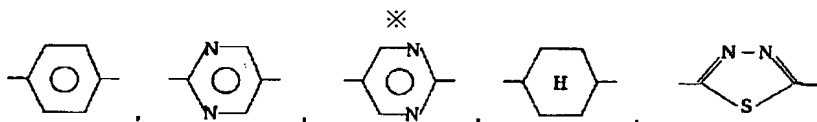
【0010】-CH=CH-, -CH₂CH₂-, またはメチレンオキシ結合を示す。〕で表わされるジオキサボリナン系化合物、それらの製造方法、該化合物を含む液晶組成物および該組成物を用いた液晶光変調装置である。前記一般式(I)において、R¹は置換されていてもよい炭素数1～14のアルキル基を示す。該アルキル基は直鎖または分枝のいずれであってもよく、具体的には、例えばメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル等の直鎖状アルキル基ならびにイソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、5-メチルヘキシル、2, 3, 5-トリメチルヘキシル、2, 7, 8-トリメチルデシル、4-エチル-5-メチルノニル等の分枝状のアルキル基を挙げることができる。なかでも直鎖状で炭素数が3～6のアルキル基、例えばプロピル、

の基は例えばハロゲンで水素原子の一部または全部が置換されていてもよい。

【0011】R'は水素原子またはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子である。この中では水素原子が好ましい。R'は水素原子または電子吸引基から選ばれた一種を示す。該電子吸引基は、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、CF₃基、CHF₃基、カルボン酸エステル基、カルボン酸基、ニトロ基、アルデヒド基、カ



【0013】があるが、5～6員環のもので次の
【0014】



【0015】が好ましい。またこれらの環には、置換基として、ハロゲン、シアノ基等が置換していてもよく、好ましいハロゲン原子として特にフッ素原子が挙げられ
30
る。また、XとYは同一であっても異なってもよい。m, nはそれぞれ1または2を示す。Q'は単結合、エーテル結合、エステル結合、チオエステル結合が含まれる。この場合のカルボン酸エステル結合およびチオエステル結合については順エステル結合と逆エステル結合があるがいずれでもよい。Q'は単結合、エステル結合、

※ルボニル基を挙げることができる。この中でF, Cl, Br, Iのハロゲン原子、シアノ基、CF₃基が好ましい。X, Yはそれぞれ置換されていてもよい芳香族または非芳香族の炭素同素環又は複素環を示す。その具体例は、

【0012】

【化10】

※【化11】

★【0016】

【化12】

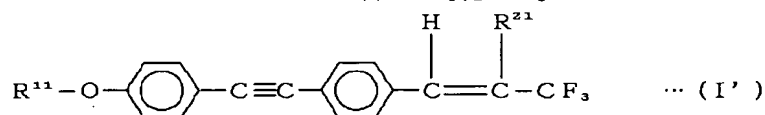


【0017】-CH=CH-, CH₂CH₂-, またはメチレンオキシ結合を示す。この場合も、順エステル結合と逆エステル結合のいずれでもよい。

【0018】本発明の好ましい態様は、下記一般式(I')

【0019】

【化13】



【0020】〔式中、R¹¹は直鎖状で炭素数が3～6のアルキル基を示し、R²¹はハロゲン原子を示す。〕で表わされる化合物である。本発明の化合物は、湿気、酸素ガス、光に対して安定であり、空気中においても保存安定性に優れるとともに電圧保持率も高いなど、物理的・化学的安定性が高く、安定なスメクティックA液晶相を示すとともに、屈折率異方性(Δn)が大きいという特徴を有する。

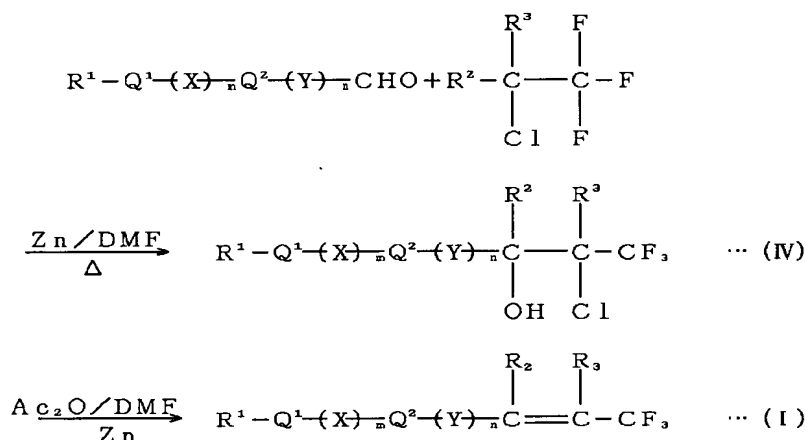
素子等を駆動させるのに必要なしきい電圧や飽和電圧に関して、液晶組成物の低電圧化に有効な添加剤であり、実用的な液晶組成物を構築するにあたって、有用な一成分として用いることができる。本発明の化合物は単独で液晶化合物として用いることができるし、さらには他の液晶混合物に添加することによって、他の液晶混合物の液晶活性を増強することができる。本発明の液晶化合物は、従来公知の液晶化合物、例えば、エステル系、エー

ヘキサン系、複素環系等の液晶化合物との相溶性に優れているため、これらの液晶化合物に添加配合することにより、優れた特性を示す液晶組成物を構築することができる。

【0022】本件化合物を添加しうる液晶混合物としては、例えば「Flussige Kristalle in Tabellen」I&II VEB Verlag, Leipzigや「液晶デバイスハンドブック」(日本学術新研究会第142委員会編、日刊工業新聞社)または「フルカラー液晶表示技術」(トリケップス出版部編、株式会社トリケップス)等に述べられているスメクチック液晶、または市販のスメクチック液晶化合物などが挙げられる。その場合の本発明の化合物の添加量は、通常0.5%~50%程度、好ましくは5%~20%程度である。本発明でいう液晶光変調装置とは、液晶組成物を使用した液晶素子および表示装置であり、具体的には液晶シャッター、光学位相フィルター、ディスプレイなどが挙げられる。以下に本発明の一般式(I)で表される化合物の製造法を代表的な例について説明する。本発明は、これらの方法によって限定されるものではない。

【0023】製造例

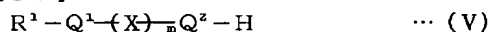
*



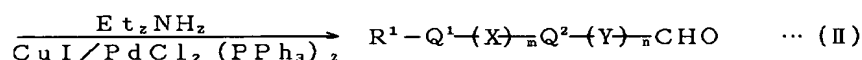
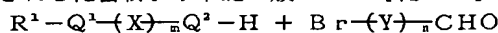
【0029】ここで、上記一般式(II)で表わされる化合物は、例えば次のようにして製造される。下記一般式(V)

【0030】

【化17】



【0031】〔式中、 R^1 、 Q^1 、 Q^2 、 X 及び m は前記と同意義を有する。〕で表わされる化合物より下記一般※

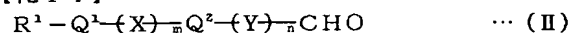


【0035】更に、上記骨格成分アルデヒド化合物に1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエ

*下記一般式(II)

【0024】

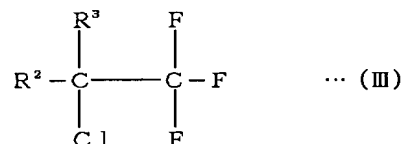
【化14】



【0025】〔式中、 R^1 、 X 、 Y 、 m 、 n 、 Q^1 及び Q^2 は前記と同意義を有する。〕で表わされる骨格成分またはその誘導体と、下記一般式(III)

【0026】

【化15】



【0027】〔式中、 R^2 、 R^3 は前記と同意義を有する〕で表わされる化合物をリホルムスキー反応させ、下記一般式(IV)で表わされる化合物を生成し、該化合物を無水酢酸で脱水反応させることにより一般式(I)で表わされる化合物を製造する。

【0028】

【化16】

※式(VI)

【0032】

【化18】



【0033】〔式中、 Y は前記と同意義を有する。〕と反応させる。

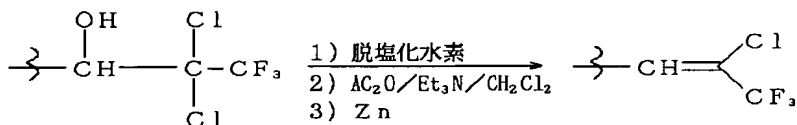
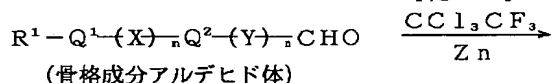
【0034】

【化19】

亜鉛化合物)を作用させ、ついで脱塩加水素、水酸基のアセチル化後還元反応に付し、本件発明化合物を製造す

【0036】

* * 【化20】



【0037】以上、本発明の一般式(Ⅰ)で表わされる化合物の代表的製造例について述べたが、これらの製造法に限定されるものではない。上述の方法により生成した本発明の目的化合物(Ⅰ)は、通常用いられている分離精製手段、例えば抽出、転溶、カラムクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、再結晶などの手段を用いて反応液から分離精製することができる。

※【0038】

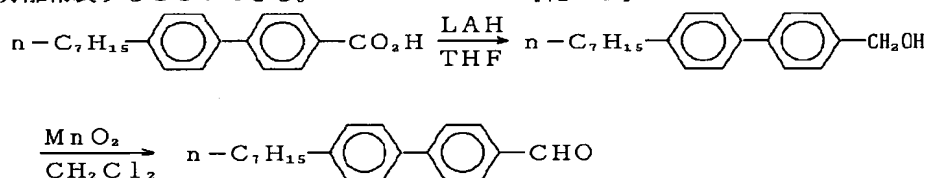
【実施例】以下本発明を実施例により詳細に説明するがこれに限定されない。

実施例1

下記化合物の製造

【0039】

※【化21】

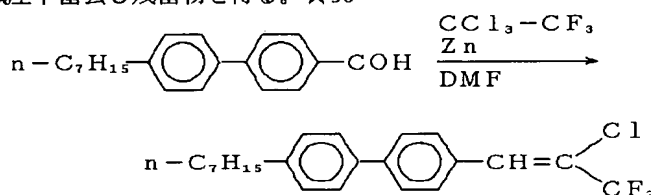


【0040】4'-ヘプチル-4-ビフェニルカルボン酸(9.87g)をテトラヒドロフラン(80ml)に溶解し、リチウムアルミニウムハイドライド(2.51g)のテトラヒドロフラン(150ml)懸濁液にゆっくり滴下し室温にて1時間攪拌を行った。その後1N-HCl(300ml)とエチルエーテル(300ml)を加え、抽出操作を行う。エチルエーテル層を水洗(100ml)した後、エチルエーテル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥する。本濾液を減圧下留去し残留物を得る。★30

★これにジクロロメタン(440ml)を加え溶解し、室温下にて二酸化マンガン(11.2g)をゆっくり加える。1時間攪拌の後これを濾取し濾液を減圧下濃縮すると結晶が析出しはじめる。最小量の溶媒にて再結晶し、淡黄色結晶が得られた。収量11.2g、収率91.8%。

【0041】

【化22】



【0042】前項のアルデヒド体(10.3g)にDMF(30ml)を加え溶解し、1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン(10.3g)及び亜鉛(粉末及び顆粒各4.8g)を加えて内温60℃にて終夜攪拌を行った。本反応液に無水酢酸(9ml)及び亜鉛(顆粒5.2g)を加えて室温下で3時間反応した。本反応液を1N-HCl(300ml)に注ぎ、酢酸エチル(300ml)にて抽出操作を行った。水洗(100ml)を行った後、酢酸エチル層に無水硫酸ナトリウムを加え乾燥する。本濾液を減圧下で溶媒を留去した後、残留物をシリカゲル(ワコーゲルC-300, 100g)及び展開、溶出溶媒としてn-ヘキサンを用いるカラムクロマトグラフィーに付し精製する。目的画

率50.0%。この乾固物(1.0g)を熱時アセトニトリル(10ml)水系溶媒で再結晶して白色結晶(0.71g)を得た。

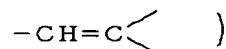
IR(kBr) cm^{-1} : 2921, 2852, 1461, 1400, 1170, 1139

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3)

δ : 7.82~7.25(8H, dd, Diphenyl H) 7.29(1H, S,

【0043】

【化23】



【0044】2.65(2H, t, $-\text{CH}_2-$) 1.7

11

H, m, $-\text{CH}_2-$) 0.88 (3H, t, $-\text{CH}_3$)
 元素分析値 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClF}_3$ (Mw. 380.88)
 として

理論値: C, 69.38; H, 6.35

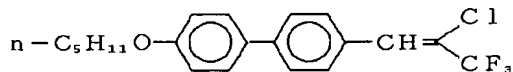
実相値: C, 69.26; H, 6.38

実施例2

下記化合物の製造

【0045】

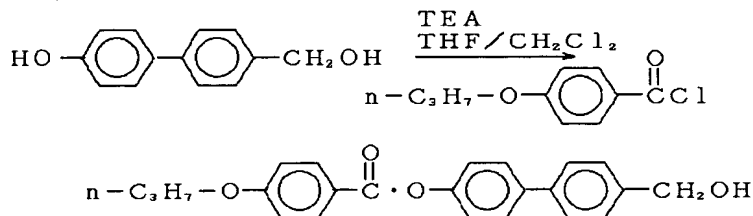
【化24】



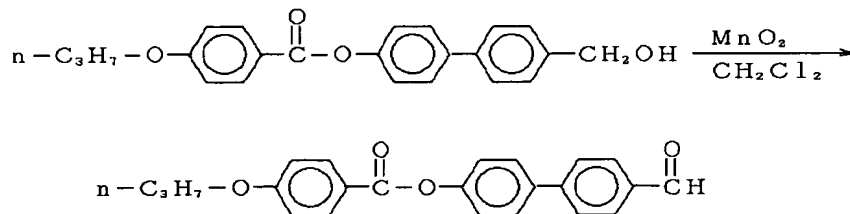
【0046】4-カルボキシ-4'-ビフェノール (42.8g) をテトラヒドロフラン (400ml) に溶解*



【0048】前項の還元体 (25.8g) にメチレンクロリド (320ml) 及びテトラヒドロフラン (200ml) とトリエチルアミン (15.6g) を加えて溶解したものに p-プロポキシ安息香酸 (27.7g) を塩化チオニル (140ml) にて5時間加熱還流し、減圧下濃縮して得た酸クロライド体のジクロロメタン溶液 (50ml) を内温 40℃ にて滴下し攪拌する。約4時間攪拌の後水洗 (500ml) しメチレンクロリド層を※



【0050】前項エステル体 (27.2g) にメチレンクロリド (1リットル) を加え溶解し二酸化マンガン徐徐に加える。薄層クロマトグラフィーにより76gを加えた時点で反応が完了したのでハイフろスーパーセル (50g) を用いて濾過する。本濾液を減圧下乾固した後同様の方法にて母液回収品から合成したアルデヒド体★



【0052】前項のアルデヒド体 (31.0g) に DMF (210ml) を加え、1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン (32.2g)、亜鉛 (粉末及び顆粒各8.43g) を加え内温 50℃ にて終液反応を行った。本反応に無水酢酸 (22ml) と亜鉛

12

※し、そこにリチウムアルミニウムヒドライド (9.1g) のテトラヒドロフラン (220ml) 懸濁液にゆっくりと滴下する。内温 90℃ に保ったまま最終攪拌する。本反応液に 1N-HCl (500ml) をゆっくり滴下し有機層と水層に分液する。この水層に酢酸エチル (500ml) を加え抽出を行う。酢酸エチル層と有機層を合わせ減圧下溶媒を留去すると結晶が析出する。10%炭酸カリウム (500ml) 液を加えて未反応原料を除いた後熱時アセトンにて再結晶し1次晶 21.4g、二次晶 4.4g 得る。総収量 25.8g、総収率 64.5%。

【0047】

【化25】

※分液し、減圧下乾固する。この乾固物を酢酸エチル (1.5リットル) に溶解した後、10%炭酸カリウム (500ml) 溶液を加え分液する。酢酸エチル層を減圧下乾固した後、熱時アセトン (1リットル) を加えて再結晶し白色針状晶 (27.2g) 得る。収率 58.6%、母液回収品を約 10g 得る。

【0049】

【化26】

★8gを合わせ熱時アセトン (1リットル) を用いて再結晶し、1次晶 24.3g、2次晶 6.7g 得た。総収量 31.0g、総収率 66.7%。

【0051】

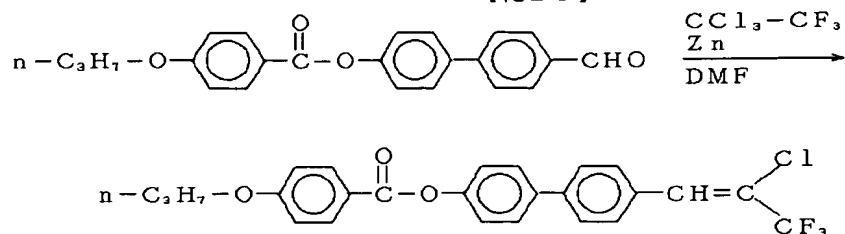
【化27】

1N-HCl (500ml) 及び酢酸エチル (500ml) を加え抽出を行った。水洗 (500ml) した後、減圧下留去した残留物をシリカゲル (ワコーゲル C-300 500g) 及び展開、溶出溶液としてクロロホルム-n-ヘキサン (1:1) を用いるカラムクロマトグ

13

14

ホルムで熱時再結晶することにより22.7g得た。収率57.3%。
*【0053】
*【化28】

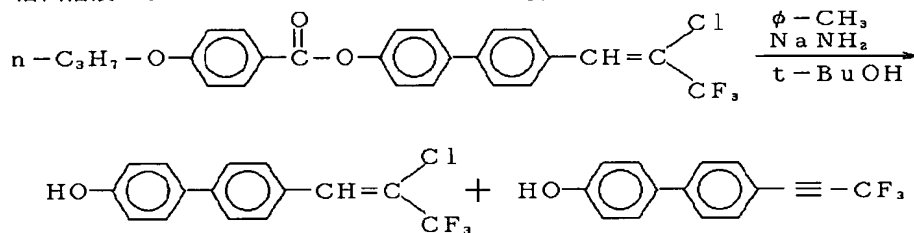


【0054】前項化合物(19.0g)をトルエン(380ml)に溶解し、ナトリウムアミド(11.26g)及びt-ブタノール(21.39g)を加え、室温にて反応させた。しばらくした後発熱反応が起こりはじめ内温80°まで上昇した。約1時間攪拌の後析出する結晶を濾取しシリカゲル(ワコーゲルC-300 300g)及び展開、溶出溶液としてジクロロエタン-n-※

10※ヘキサン(1:1)を用いるカラムクロマトグラフィーに付し精製する。目的画分10.5g得た。¹H-NMR及びIRの結果、前項化合物の脱エステル体及び脱エステルと脱塩酸が双方起こった化合物の2種類が認められた。

*【0055】

*【化29】

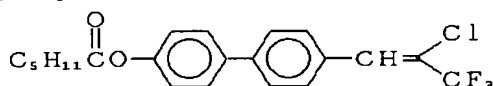


【0056】実施例3

下記化合物の製造

【0057】

【化30】



【0058】前項混合化合物(1.40g)をメチレンクロリド(28ml)に溶解し、n-カプロイルクロリド(0.81g)とトリエチルアミン(0.76g)を加え室温下で2時間反応する。この本反応液に水(200ml)及び酢酸エチル(200ml)を加えて抽出する。水洗(100ml)を行った後上層に無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥しこれを濾過する。得られた濾液を減圧下留去し残留物についてこれをシリカゲル(ワコーゲルC-300 50g)及び展開、溶出溶媒としてn-ヘキサン-アセトン(100:1)を用いるカラムクロマトグラフィーに付し精製して二成分を単離した。薄層クロマトグラフィー下部スポットより目的化合物を得

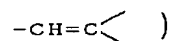
た。収量0.52g、収率55.9%。

¹H-NMR(200MHz CDCl₃)

δ: 7.83~7.16(4H, dd, aromatic H) 7.65~7.59(4H, dd, aromatic H) 7.32(1H, s,

【0059】

30 【化31】



【0060】2.58(2H, t, -CH₂-) 1.85~1.70(2H, m, -CH₂-) 1.45~1.35(2H, m, -CH₂-) 0.94(3H, t, -CH₃)

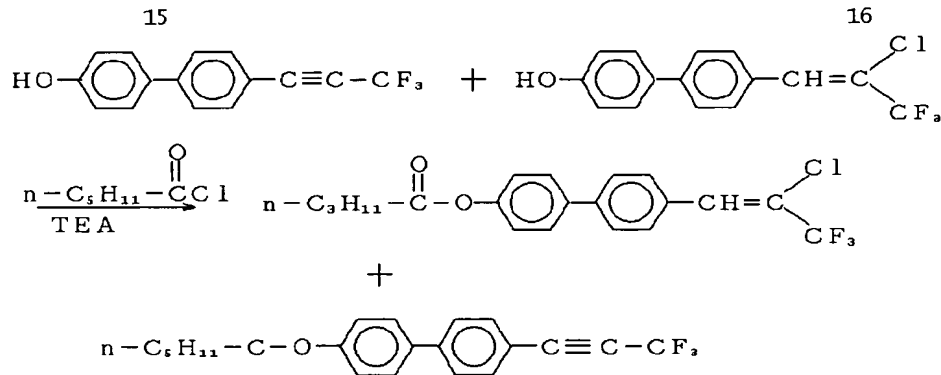
元素分析値 C₂₁H₂₀O₂ClF₃ (M.W.396.83)として

理論値: C, 63.56; H, 5.08

実測値: C, 63.50; H, 5.19

【0061】

【化32】



【0062】薄層クロマトグラフィー上部スポットよりトリフルオロメチルアセチレン体を得た。収量0.20g、収率20.8%。

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz CDCl_3)

δ : 7.61 (4H, s, aromatic H) 7.60~7.16 (4H, dd aromatic H) 2.58 (2H, t, $-\text{CH}_2-$) 1.85~1.70 (2H, m, $-\text{CH}_2-$) 1.45~1.35 (4H, m, aliphatic $-\text{CH}_2-$), 0.94 (3

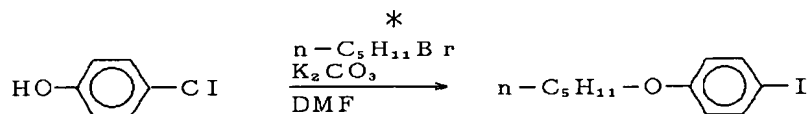
H, t, $-\text{CH}_3$)
 元素分析値 $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{F}_3$ (M.W.360.37) として

理論値: C, 69.99; H, 5.31

実測値: C, 69.24; H, 5.14

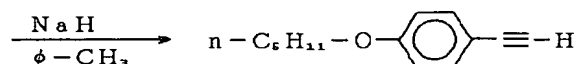
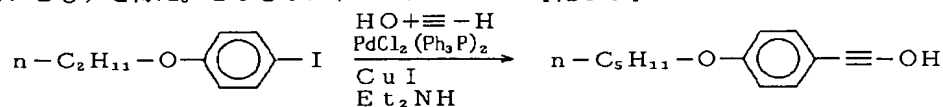
実施例4

下記化合物の製造



【0066】前項で得られたp-n-アミルオキシ-ヨードベンゼン(30g)に3-メチル-1-ブチン-3-オール(12.6g)及びジエチルアミン(120ml)を加え、塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.70g)及びヨウ化第1銅(0.20g)を内温80℃にて2時間反応を行う。溶媒を留去した後に残留物をシリカゲル(ワコーゲルC-300, 200g)及び展開、溶出溶媒としてクロロホルム-n-ヘキサン(1:1)を用いるカラムクロマトグラフィーに付し精製する。目的画分を減圧下で濃縮し、淡赤黄

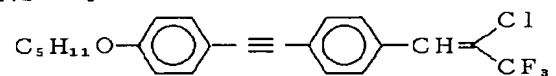
油状物(22.2g)を得た。このものにトルエン



【0068】 $^1\text{H-NMR}$ (200MHz CDCl_3)

*【0063】

【化33】



【0064】p-ヨードフェノール(22.0g)及びn-アミルブロミド(22.7g)をDMF(110ml)に溶解し、無水炭酸カリウム(20.5g)を加え内温90℃にて終夜攪拌を行う。その後本反応液に水(300ml)と酢酸エチル(300ml)を加え抽出操作を行う。水洗(150ml×2)を行った後酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥する。本濾液を減圧下溶媒を留去し淡黄色油状物(約30g)を得た。

【0065】

【化34】

※(300ml)を加え水素化ナトリウム(0.2g)を添加し、窒素気流下100℃にて2時間反応を行った。減圧下で溶媒を留去し、黒色油状物を得た。残留物をシリカゲル(ワコーゲルC-300, 200g)及び展開、溶出溶媒としてn-ヘキサン-エチルエーテル(100:1)を用いるカラムクロマトグラフィーに付し精製する。目的画分を減圧下で溶媒留去し淡黄色油状物を得た。

収量 8.9g 収率47.1%

【0067】

【化35】

c, H) 3.94 (2H, t, $-\text{CH}_2-\text{O}-$) 2.9

17

【0069】

【化36】



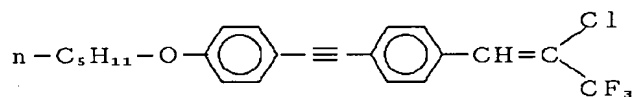
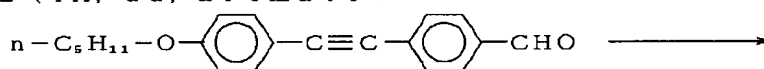
【0070】1.7~1.9, 1.3~1.5 (6H, m, aliphatic, $-CH_2-$), 0.92 (3H, t, $-CH_3$)

前項で得られた4-n-ベンチルオキシ-4'-エチルベンゼン (3.8g) をジエチルアミン (18ml) に溶解し、p-ブロモベンズアルデヒド (4.4g) 及び塩化ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (I) (0.14g) とヨウ化第1銅 (40mg) を内温60℃にて約1.5時間反応を行う。溶媒を留去した後、残留物を酢酸エチル (200ml) 及び水 (100ml) を加えて抽出操作を行う。水洗 (100ml) を行った後、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥する。本濾液を減圧下濃縮し乾固した後、熱時最小量の酢酸エチルにて再結晶し白色無定形晶 (3.28g) を得た。又、この母液よりさらに第2次晶 (0.82g) を得た。

総収量4.10g 総収率70.2%

1H -NMR (200MHz, $CDCl_3$)

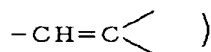
δ : 10.0 (1H, s, aldehyde, $-CHO$) 7.87~7.62 (4H, dd, aromatic)



【0072】 1H -NMR (200MHz, $CDCl_3$) δ : 7.73~7.52 (4H, dd, aromatic, H), 7.49~6.85 (4H, dd, aromatic, H) 7.26 (1H, s,

【0073】

【化38】



【0074】3.97 (2H, t, $-CH_2-O-$) 3.9~3.7 (2H, m, aliphatic, $-CH_2-$) 1.5~1.3 (6H, m, aliphatic, $-CH_2-$), 0.94 (3H, t, $-CH_3$)
元素分析値 $C_{22}H_{20}OCIF_3$ (M.W. 392.84)

理論値: C, 67.26; H, 5.13

実測値: C, 67.20; H, 5.15

実施例5

下記化合物の製造法

【0075】

【化39】

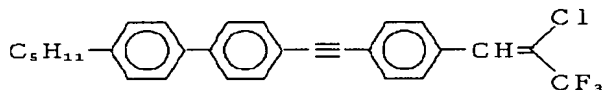
18

* c, H) 7.50~6.86 (4H, dd, aromatic, H) 3.98 (2H, t, $-CH_2-O-$) 1.9~1.7 (2H, m, aliphatic, $-CH_2-$) 1.5~1.3 (6H, m, aliphatic, $-CH_2-$), 0.94 (3H, t, $-CH_3$)

前項のアルデヒド体 (4.0g) にDMF (40ml) を加え、1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン (5.1g)、亜鉛 (顆粒と粉末各1.1g) を加え内温60℃にて2日間反応した。その後本反応液に無水酢酸 (10ml) 及び亜鉛末1.1gを加え、同温度にて1.5時間反応した。本反応液に1N-HCl (200ml) 及び酢酸エチル (200ml) を加えて抽出操作を行う。酢酸エチル層に無水硫酸ナトリウムを入れて乾燥する。本濾液を減圧下留去した後、残留物をシリカゲル (ワコーゲルC-300 100g) および展開、溶出溶媒としてクロロホルム-n-ヘキサン (1:3) を用いるカラムクロマトグラフィーに付し精製する。目的画分を減圧下で溶媒を留去、乾固した後、熱時n-ヘキサンにて再結晶し白色結晶を得た。収量1.06g、収率43.6%。

【0071】

【化37】

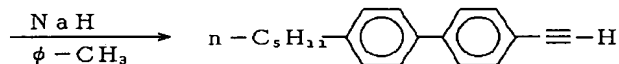
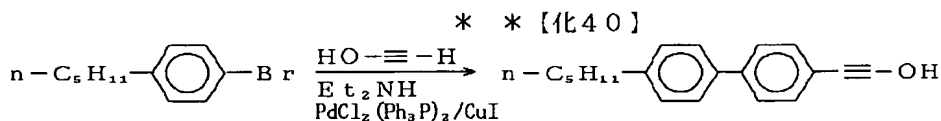


【0076】4-ブロモ-4'-n-ベンチルビフェニル (15.16g) に3-メチル-1-ブチル-3-オール (6.31g) 及びジエチルアミン (60ml) を加え、塩化ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.35g) 及びヨウ化第1銅 (0.10g) を内温60℃にて6時間反応を行った。溶媒を留去した後、残留物をシリカゲル (ワコーゲルC-300, 200g) 及び展開、溶出溶媒としてクロロホルムを用いるカラムクロマトグラフィーに付し精製する。目的画分を減圧下で濃縮し、淡黄色油状物 (約27g) を得る。このものにトルエン (350ml) を加え水素化ナトリウム (1.0g) を添加し窒素気流下90℃にて2時間反応を行った。これを減圧下で溶媒を留去した後、残留物をシリカゲル (ワコーゲルC-300, 200g) 及び展開、溶出溶媒としてジクロロエタンを用いるカラムクロマトグラフィーに付し精製する。更に再度シリカゲル (ワコーゲルC-300, 100g) カラムクロマトグ

19

20

【0077】



【0078】¹H-NMR (200MHz CDCl₃)
 δ: 7.54 (4H, S, aromatic, H) 7.
 52~7.23 (4H, dd, aromatic, H) 10
 3.11 (1H, S,

【0079】

【化41】



【0080】2.64 (2H, t, -CH₂-) 1.7
 5~1.60 (2H, m, -CH₂-) 1.45~1.
 25 (4H, m, -CH₂-), 0.90 (3H, t,
 -CH₃)

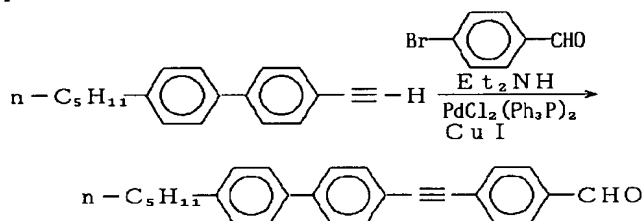
前項で得たアセチレン誘導体 (5.1g) をジエチルア
 ミン (20ml) に溶解し、p-プロモベンズアルデヒド※20

※ド (3.78g) 及び塩化ビス (トリフェニルホスフィ
 ン) パラジウム (II) (160mg) とヨウ化第1銅
 (43mg) を内温60℃にて約3時間反応を行う。溶
 媒を留去した後、残留物にクロロホルム (300ml)
 及び1N-HCl (100ml) を加えて抽出操作を行
 った。水洗 (100ml) しクロロホルム層を無水硫酸
 ナトリウムを加えて乾燥する。減圧下溶媒を留去して
 いくと結晶化する。n-ヘキサンを加えて結晶を取り出
 してこれを乾燥した。

収量 5.1g 収率 63.6%

【0081】

【化42】



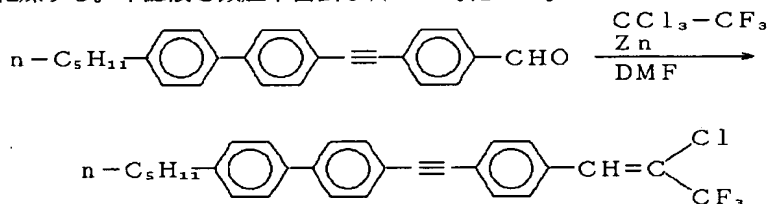
【0082】前項で得られたアルデヒド体 (2.10
 g) にDMF (20ml) を加え1, 1, 1-トリクロ
 ロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン (2.24g)、
 亜鉛 (末及び顆粒各1.0g) を加え内温60℃にて2
 日間反応した。本反応液に1N-HCl (150ml)
 及び酢酸エチル (200ml) を加え抽出操作を行っ
 た。水洗 (100ml) した後、酢酸エチル層に無水硫
 酸ナトリウムを加えて乾燥する。本濾液を減圧下留去し★

★た後残留物をシリカゲル (ワコーゲルC-300100
 g) 及び展開溶出溶媒としてクロロホルム-n-ヘキサ
 ン (1:1) を用いるカラムクロマトグラフィーに付し
 精製する。目的画分を減圧下で溶媒を留去、乾固した後
 熱時n-ヘキサンにて再結晶し白色結晶を得た。

総収量 0.60g 総収率 21.8%

【0083】

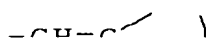
【化43】



【0084】¹H-NMR (200MHz CDCl₃)
 δ: 7.75~7.57 (4H, dd, aromatic, H) 7.
 59 (4H, S, aromatic, H) 7.
 58~7.26 (4H, dd, aromatic,
 H), 7.25 (1H, S,

【0085】

【化44】



【0086】2.65 (2H, t, -CH₂-) 1.7
 5~1.60 (2H, m, aliphatic, -CH
 2-) 1.40~1.27 (4H, m, aliphatic,
 -CH₂-) 0.90 (3H, t, -CH₃)

元素分析値 C₂₈H₃₄ClF₃ (M.W.452.94)

理論値: C, 74.25; H, 5.34

実測値: C, 74.12; H, 5.35

物性測定

定は、偏光顕微鏡による目視観察と示差走査熱量計（D *す。

SC）を併用して行った。また、 Δn および $\Delta \varepsilon$ について 【0087】

ては文献法に準じて測定した。得られた結果を表1に示* 【表1】

構 造 式	相 系 列
	$K \xrightleftharpoons[85.9]{85.5} I$
	$K \xrightleftharpoons[143]{133} I$
	$K \xrightleftharpoons[1]{s_2} \xrightleftharpoons[2]{s_2} S_a \xrightleftharpoons[137]{s_2} S_a \xrightleftharpoons[150]{s_2} I$
	$K \xrightleftharpoons[143]{133} S_a \xrightleftharpoons[105.8]{104.1} I$
	$K \xrightleftharpoons{S_a} S_a \xrightleftharpoons[169]{S_a} S_a \xrightleftharpoons[189]{S_a} I$

【0088】

【発明の効果】本発明の化合物であるジヒドロナフタレン誘導体は新規な化合物であり、液晶フラットパネルディスプレイ等に使用される液晶組成物を調製するにあたり有用な一成分である。本発明の化合物は物理的・化学的安定性が高く、スメクティックA相を示すとともに、屈折率異方性（ Δn ）が大きいという特徴を有する。したがって、本件化合物は液晶表示素子等を駆動させるのに必要なしきい電圧や飽和電圧に関して、液晶組成物の低電圧化に有効な添加剤であり、実用的な液晶組成物を構築※

※するにあたって、有用な一成分として提供される。すなわち、他の多くの液晶化合物、例えばエステル系、エーテル系、カルボニル系、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、複素環系等の液晶化合物との相溶性が良好で、これらを含む液晶組成物に添加して、他の物性を改良することができる。このように液晶フラットパネルディスプレイ等に使用される液晶組成物を構築するにあたって、本発明は一成分として有用な化合物を提供すると共に、該化合物を少なくとも1種含む実用的液晶組成物をも提供するものである。

【手続補正書】

【提出日】平成6年2月24日

★【補正内容】

【手続補正1】

【0034】

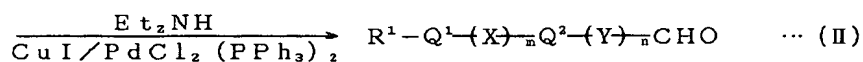
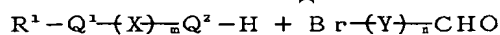
【補正対象書類名】明細書

【化19】

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

★



【手続補正2】

【補正方法】変更

【補正対象書類名】明細書

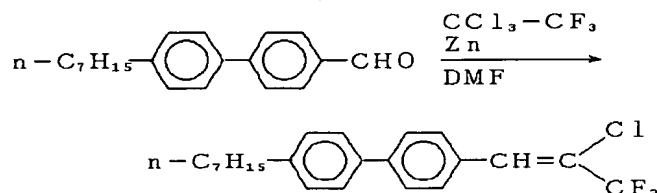
【補正内容】

1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンから誘導される Reformatsky 試薬（有機亜鉛化合物）を作用させ、ついで脱塩化水素、水酸基のアセチル化後還元反応に付し、本件発明化合物を製造する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

*



【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】前項のアルデヒド体（31.0g）にDMF（210ml）を加え、1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン（32.2g）、亜鉛（粉末及び顆粒各8.43g）を加え内温50℃にて終液反応を行った。本反応に無水酢酸（22ml）と亜鉛末（8.4g）を加えて内温75℃で2時間反応した。1N-HCl（500ml）及び酢酸エチル（500ml）を加え抽出を行った。水洗（500ml）した後、減圧下留去した残留物をシリカゲル（ワコーゲルC-3※

*【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】

【化22】

※00500g）及び展開、溶出溶液としてクロロホルム-n-ヘキサン（1：1）を用いるカラムクロマトグラフィーに付し精製する目的画分を減圧下留去しクロロホルムで熱時再結晶することにより22.7g得た。収率57.3%。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

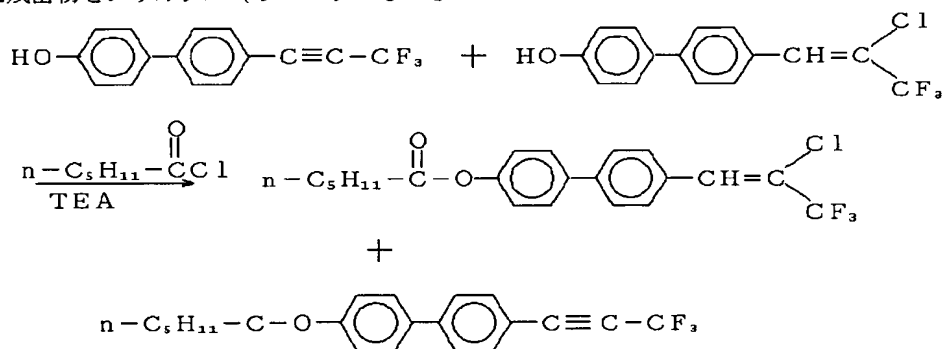
【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】

【化32】



【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

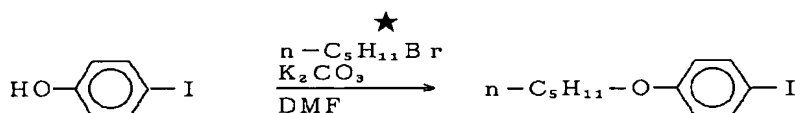
【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

★【補正内容】

【0065】

【化34】



【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

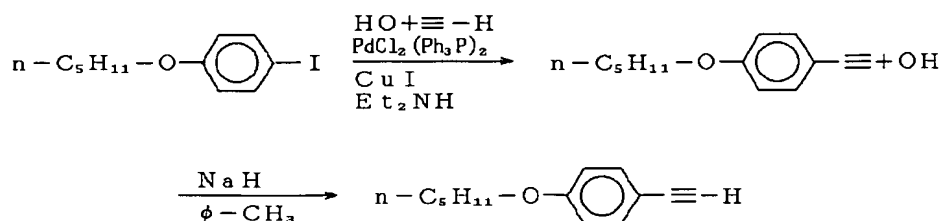
【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】

【化35】



【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

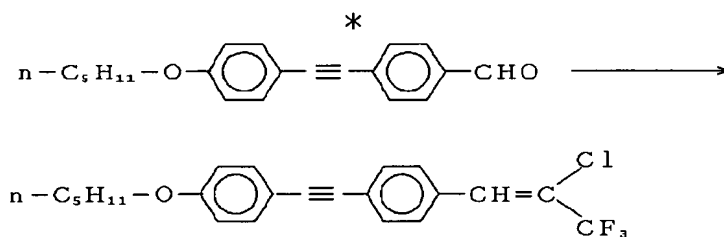
【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

*【補正内容】

【0071】

【化37】



【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

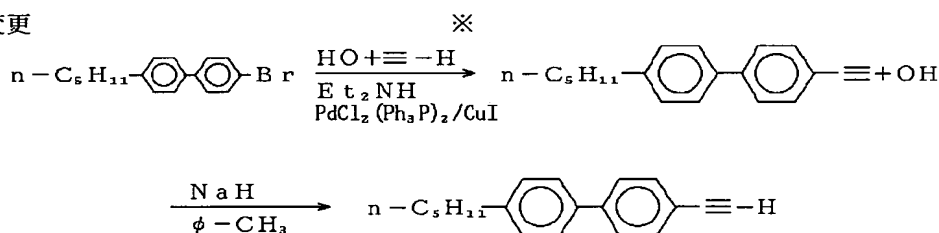
【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

*【補正内容】

【0077】

【化40】



【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正内容】

【0088】

【発明の効果】本発明の化合物であるトリフルオロメチル誘導体は新規な化合物であり、液晶フラットパネルディスプレイ等に使用される液晶組成物を調製するにあたり有用な一成分である。本発明の化合物は物理的・化学的安定性が高く、スメクティックA相を示すとともに、屈折率異方性(Δn)が大きいという特徴を有する。したがって、本件化合物は液晶表示素子等を駆動させるのに必★

★要なしきい電圧や飽和電圧に関して、液晶組成物の低電圧化に有効な添加剤であり、実用的な液晶組成物を構築するにあたって、有用な一成分として提供される。すなわち、他の多くの液晶化合物、例えばエステル系、エーテル系、カルボニル系、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、複素環系等の液晶化合物との相溶性が良好で、これらを含む液晶組成物に添加して、他の物性を改良することができる。このように液晶フラットパネルディスプレイ等に使用される液晶組成物を構築するにあたって、本発明は一成分として有用な化合物を提供すると共に、該化合物を少なくとも1種含む実用的液晶組成物をも提供するものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C07C 67/08

69/63

69/92

255/31

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

9279-4H

C 0 7 D 239/26

239/28

239/34

C 0 9 K 19/12

19/18

9279-4H

19/20

19/30

19/34

G 0 2 F 1/13

5 0 0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.